


## BLOCK COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

**Patent number:** JP11060660  
**Publication date:** 1999-03-02  
**Inventor:** SAKAKIBARA MITSUHIKO; TAKEUCHI YASUMASA; CHO TEIKOKU  
**Applicant:** JSR CORP; KOKUSAI KIBAN ZAIRYO KENKYUSHO; TOGEN DENKI KOFUN YUGENKOSHI  
**Classification:**  
 - international: C08F297/00; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C08F297/00; C08F212/14; C08F226/12  
 - european: H01L51/50E  
**Application number:** JP19970216486 19970811  
**Priority number(s):** JP19970216486 19970811

Also published as:

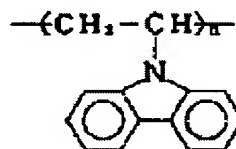
 US6007928 (A1)

Report a data error here

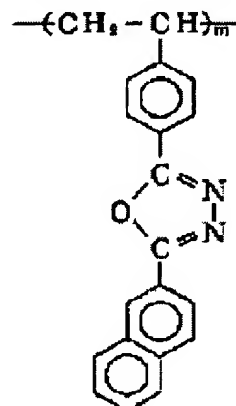
## Abstract of JP11060660

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a high-luminance copolymer by selecting a copolymer composed of a block component comprising poly-N-vinylcarbazole and a block component comprising poly-2-&beta;-naphthyl-5-(4-vinylphenyl)oxadiazole in a specified ratio.

**SOLUTION:** This copolymer comprises structural units comprising poly-N-vinylcarbazole represented by formula I and structural units comprising poly-2-&beta;-naphthyl-5-(4-vinylphenyl)oxadiazole represented by formula II which constitutes a block component having an electron transfer performance and having an average degree of polymerization of 10-1,000 in a molar ratio of 0.1/99.9 to 99.9/0.1. The copolymer is obtained by cationically polymerizing N-vinylcarbazole in the presence of a polymerization catalyst in a solvent to form an N-vinylcarbazole cation living polymer, adding 2-&beta;-naphthyl-5-(4-vinylphenyl) oxadiazole and copolymerizing it with the living polymer.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60660

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int. Cl. 6 識別記号

C08F297/00

C09K 11/06

H05B 33/14

33/22

// (C08F297/00

F I

C08F297/00

C09K 11/06

H05B 33/14

33/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-216486

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月11日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 597114270

株式会社国際基盤材料研究所

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(71) 出願人 597114281

東元電機股▲ふん▼有限公司

台湾台北市松江路156-2

(72) 発明者 榊原 満彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

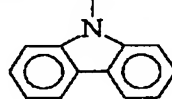
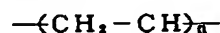
【課題】 発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子を得ることのできるブロック共重合体およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ブロック共重合体は、下記式(1)で表されるブロック成分(A)と、下記式(2)で表されるブロック成分(B)とよりなり、前記ブロック成分

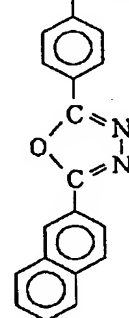
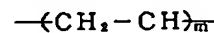
(A)を構成する構造単位と前記ブロック成分(B)を構成する構造単位との割合が、モル比で0.1:99.9~99.9:0.1である。製造方法は、リビングカチオン重合またはリビングラジカル重合により上記のブロック共重合体を製造する。

【化1】

式(1)



式(2)

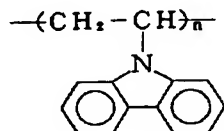


## 【特許請求の範囲】

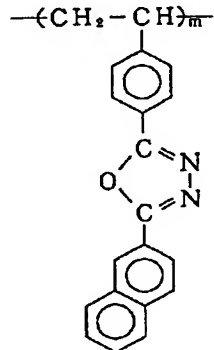
【請求項1】 下記式(1)で表されるブロック成分(A)と、下記式(2)で表されるブロック成分(B)とよりなり、前記ブロック成分(A)を構成する構造単位と前記ブロック成分(B)を構成する構造単位との割合が、モル比で0.1:99.9~99.9~0.1であることを特徴とするブロック共重合体。

## 【化1】

式(1)



式(2)



【請求項2】 リビングカチオン重合により請求項1に記載のブロック共重合体を製造することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

【請求項3】 リビングラジカル重合により請求項1に記載のブロック共重合体を製造することを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばエレクトロルミネッセンス素子等を構成するために用いられる高分子材料として好適なブロック共重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送材料や電子輸送材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、「有機EL素子」という。)の研究が活発に行われている。かかる有機EL素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有するものであること、高い発光効率を得られるものであることが要求される。

【0003】従来、正孔輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4', ジアミノビフェニル(以下、「TPD」ともいう。)等のアールアミン系化合物などの低分子有機材料、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材料により正孔輸送層を構成する場合には、有機EL素子の駆動中

または保存中に当該正孔輸送層が変質してしまう、という欠点がある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点(Tg)が非常に高いものであるため、優れた耐久性を有する正孔輸送層が得られるが、駆動電圧が非常に高く、また、正孔輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。

【0004】一方、電子輸送材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(以下、「PBD」ともいう。)が知られているが、このPBDよりなる薄膜は安定性に欠ける、という問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発光効率が高く、耐久性に優れた有機EL素子を得ることのできるブロック共重合体およびその製造方法を提供することにある。

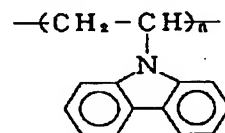
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のブロック共重合体は、下記式(1)で表されるブロック成分(A)と、下記式(2)で表されるブロック成分(B)とよりなり、前記ブロック成分(A)を構成する構造単位と前記ブロック成分(B)を構成する構造単位との割合が、モル比で0.1:99.9~99.9~0.1であることを特徴とする。

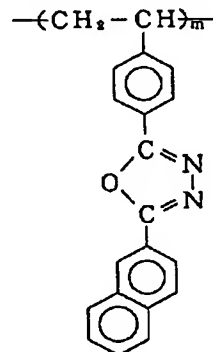
## 【0007】

## 【化2】

式(1)



式(2)



【0008】本発明のブロック共重合体の製造方法は、リビングカチオン重合により上記のブロック共重合体を製造することを特徴とする。また、本発明のブロック共重合体の製造方法は、リビングラジカル重合により上記のブロック共重合体を製造することを特徴とする。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【ブロック共重合体】本発明のブロック共重合体は、ポリN-ビニルカルバゾールよりなるブロック成分(A)

と、ポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなるブロック成分(B)とよりなるものである。

【0010】ブロック成分(A)であるポリN-ビニルカルバゾールは、上記式(1)で表されるものである。式(1)において、nの値すなわちブロック成分(A)におけるN-ビニルカルバゾールの平均重合度は、10~1000であることが好ましい。nの値が10未満の場合には、得られるブロック共重合体は、耐熱性および安定性が不十分なものとなりやすく、一方、nの値が1000を超える場合には、得られるブロック共重合体は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、また、ブロック度が低下するため好ましくない。

【0011】ブロック成分(B)であるポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールは、上記式(2)で表されるものである。式(2)において、mの値すなわちブロック成分(B)における2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールの平均重合度は、10~1000であることが好ましい。mの値が10未満の場合には、得られるブロック共重合体は、耐熱性、安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすく、一方、mの値が1000を超える場合には、得られるブロック共重合体は、その溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、有機EL素子の製造において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好ましくない。

【0012】本発明のブロック共重合体においては、ブロック成分(A)を構成するN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位とブロック成分(B)を構成する2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位との割合が、モル比で0.1:99.9~99.9:0.1、好ましくは1:99~99:1とされる。N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位の含有割合が過小の場合には、得られるブロック共重合体は、電子トラップ性能が不十分なものとなり、一方、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位の含有割合が過小の場合には、正孔トラップ性能が不十分なものとなり、当該ブロック共重合体により発光層を形成する場合には、ポリN-ビニルカルバゾール部分とポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール部分との界面が少なく、発光サイトも減少することがあるため、好ましくない。

【0013】また、本発明のブロック共重合体の平均分子量は、例えばポリスチレン換算で5000~100000、好ましくは10000~500000である。

【0014】このようなブロック共重合体は、優れた耐久性を有し、しかも、正孔輸送性能を有するブロック成分(A)および電子輸送性能を有するブロック成分

(B)の両方が含有されてなるものであるので、このブ

ロック共重合体により得られる有機EL素子は、発光効率が低いものとなる。

【0015】〔ブロック共重合体の製造方法〕次に、本発明のブロック共重合体の製造方法について説明する。本発明の製造方法においては、リビングカチオン重合法およびリビングラジカル重合法のいずれかによって、ブロック共重合体を製造する。

【0016】(1)リビングカチオン重合法：この方法においては、適宜の重合溶媒中において、例えばN-ビニルカルバゾールをカチオン重合触媒の存在下にカチオン重合することにより、N-ビニルカルバゾールのカチオン性リビングポリマーを形成し、このカチオン性リビングポリマーに2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールを添加して共重合することにより、ブロック共重合体を得られる。

【0017】以上において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等に代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン等の高極性溶媒などを用いることができる。カチオン重合触媒としては、 $\text{HI-ZnI}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}_2-\text{HI}$ などの触媒を用いることができ、その他には、メタルハライド・エーテル錯体などのルイス酸と塩基とを組合わせてなる触媒を用いることもできる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、最初に重合されるN-ビニルカルバゾール1モルに対して0.01~0.00001モルである。反応温度は、例えば-150~50℃である。

【0018】(2)リビングラジカル重合法：この方法においては、適宜の重合溶媒中において、例えば2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールをラジカル重合触媒の存在下にラジカル重合することにより、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールのラジカル性リビングポリマーを形成し、このラジカル性リビングポリマーにN-ビニルカルバゾールを添加して共重合することにより、ブロック共重合体を得られる。

【0019】以上において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。ラジカル重合触媒としては、過酸化物と、4-メチルスルホニルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシド、2, 2', 5, 5'-テトラメチルピロリジンオキシド、4-オキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキシドなどのN-オキシラジカルとの組合せよりなる系、スルフ

(B)の両方が含有されてなるものであるので、このブ

イド系の触媒を用いることができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、モノマー1モルに対して0.01~0.00001モルである。反応温度は、末端保護されたリビンググループが解裂されるのに必要なエネルギーによって決定され、例えば60~200℃である。

【0020】〔有機EL素子〕本発明のブロック共重合体によれば、例えば以下のような構成の有機EL素子を得ることができる。図1は、本発明のブロック共重合体を利用した有機EL素子の一例における構成を示す説明用断面図である。この有機EL素子においては、ガラス基板1上に、陽極（正孔注入電極）としてITO膜2が設けられ、このITO膜2上には、本発明のブロック共重合体よりなる発光層3が設けられ、この発光層3上には、陰極（電子注入電極）としてアルミニウム膜4が設けられている。このような有機EL素子においては、直流電源5により、ITO膜2とアルミニウム膜4との間に直流電圧が印加されると、発光層3が発光し、この光はITO膜2およびガラス基板1を介して放射される。上記の構成の有機EL素子によれば、本発明のブロック共重合体よりなる発光層が設けられており、発光層3それ自体が正孔輸送能および電子輸送能を有するため、高い発光効率を得られる。また、正孔輸送層および電子輸送層を設けることが不要となるため、有機EL素子の生産性の向上を図ることができる。

#### 【0021】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「重量部」を意味する。

【0022】〈実施例1〉500ミリリットルの耐圧ビン内に、窒素気流下にN-ビニルカルバゾール15.5部が溶解されたメチレンクロライド溶液を仕込み、その後、この溶液を-78℃に冷却した。この溶液を攪拌しながら、カチオン重合触媒としてHI-ZnI<sub>2</sub>をN-ビニルカルバゾール1モルに対して1/500モルとなる量で添加することにより、N-ビニルカルバゾールの

カチオン重合を行った。TSC法により、N-ビニルカルバゾールの反応率が98%以上に到達したことを確認した後、この反応系に、窒素気流下に2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール1.5部を添加することにより、リビングカチオン重合によるオキサジアゾールのブロック共重合を8時間行った。得られたポリマー溶液の温度を徐々に上昇させて室温に戻し、このポリマー溶液に対してその5倍量のメタノールを添加することにより、得られたブロック共重合体を凝固させて回収した。このブロック共重合体を常法により再沈精製し、その後、50℃で1日間減圧乾燥した。

【0023】上記のブロック共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位と2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位との割合が、モル比で95:5であった。また、ポリN-ビニルカルバゾールよりなるブロック成分(A)の平均重合度は500であり、ポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなるブロック成分(B)の平均重合度は10であり、ブロック共重合体のポリスチレン換算平均分子量は63800であった。

【0024】〈実施例2~5〉下記表1の配合処方に従って、N-ビニルカルバゾールおよび2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールを用いたこと以外は実施例1と同様にしてブロック共重合体を製造した。得られたブロック共重合体におけるN-ビニルカルバゾールに由来する構造単位と2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位との割合、ポリN-ビニルカルバゾールよりなるブロック成分(A)およびポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなるブロック成分(B)の平均重合度、並びにブロック共重合体のポリスチレン換算平均分子量を表1に示す。

#### 【0025】

【表1】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
単 体 (部)	N-ビニルカルバゾール		15.5	14.3	16.3	4.9	1.6
	2-β-ナフチル-5-フェニル-オキサジアゾール		1.5	3.0	30.0	21.0	13.5
ブ ロ ッ ク 共 重 合 体	構造単位(A)と 構造単位(B)と の割合(モル比)	構造単位(A)	95	90	50	30	10
		構造単位(B)	5	10	50	70	90
	ブロック成分(A)の平均重合度		500	890	500	310	105
	ブロック成分(B)の平均重合度		10	100	495	705	900
	ポリスチレン換算平均分子量		63800	103000	110000	106000	98000

【0026】上記表1において、「構造単位(A)」とは、「N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位」を意味し、「構造単位(B)」とは、「2-β-ナフチル

-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位」を意味する。

【0027】〈実施例6〉300ミリリットルのガラス耐

圧容器内を十分に窒素置換した後、このガラス耐圧容器内に、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール10.5部と、脱水、窒素シールされたジメチルホルムアミド30部とを仕込み、この溶液に、ラジカル重合触媒としてTEMPO-BPO1.5部を添加し、90℃で3時間の条件で、2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールの重合を行った。反応系はワイン色となった。次いで、反応系の温度を135℃に上昇させ、更に2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールの重合を60時間行った。その後、反応系に、窒素気流下にN-ビニルカルバゾール2.5部を添加し、ラジカルリビング重合によるN-ビニルカルバゾールの共重合を60時間行った。得られたポリマー溶液を室温に戻し、このポリマー溶液に対してその10倍量のメタノールを添加することにより、得られたブロック共重合体を凝固させて回収した。次いで、このブロック共重合体を常法により再沈精製し、その後、50℃で1日間減圧乾燥した。

【0028】上記のブロック共重合体を分析したところ、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位と2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールに由来する構造単位との割合が、モル比で3:7であった。また、ポリN-ビニルカルバゾールよりなるブロック成分(A)の平均重合度は30であり、ポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなるブロック成分(B)の平均重合度は70であり、ブロック共重合体のポリスチレン換算平均分子量は27000であった。

【0029】〈ブロック共重合体の評価〉実施例1～実施例6で得られたブロック共重合体を用い、以下のようにして図1に示す構成の有機EL素子を作製した。ブロック共重合体を、クロロベンゼン/クロロホルム混合溶剤(重量比が2/8)に溶解し、この溶液を、スピナーによって、表面にITO膜が形成された5cm角のガラス基板上に塗布した後、溶剤の除去処理を行うことにより、厚みが500Åの発光層を形成した。次いで、この発光層上に、蒸着法によって厚みが1000Åで5mm角のアルミニウム膜を形成した。また、比較例1としてポリN-ビニルカルバゾール(平均分子量30000を、比較例2としてポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾール(平均分子量28000)を用い、上記と同様にして有機EL素子を作製した。このようにして作製された有機EL素子に対し、ITO膜を陽極とし、アルミニウム膜を陰極とし

て直流電圧を印加し、発光層を発光させた。印加した電圧値および発光輝度を表2に示す。

【0030】

【表2】

	電圧値 (V)	発光輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例1	10	180
実施例2	10	185
実施例3	10	200
実施例4	10	280
実施例5	10	190
実施例6	10	230
比較例1	25	30
比較例2	30	45

【0031】表2から明らかなように、実施例1～6に係るブロック共重合体よりなる発光層を有する有機EL素子は、ポリN-ビニルカルバゾールまたはポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなる発光層を有する有機EL素子に比べ、高い発光効率が得られることが確認された。

【0032】

【発明の効果】本発明のブロック共重合体によれば、ポリN-ビニルカルバゾールよりなるブロック成分(A)が正孔輸送性能を有し、ポリ2-β-ナフチル-5-(4-ビニルフェニル)-オキサジアゾールよりなるブロック成分(B)が電子輸送性能を有するため、発光効率が高く、しかも、耐久性に優れた有機EL素子を得ることができ、正孔輸送層および電子輸送層を別個に設けることが不要となるため、有機EL素子の生産性の向上を図ることができる。また、本発明の製造方法によれば、上記のブロック共重合体を確実にかつ有利に製造することができる。

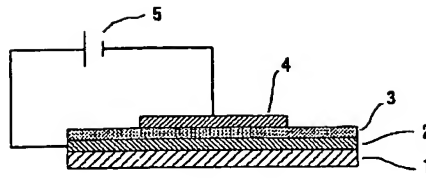
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のブロック共重合体を利用した有機エレクトロルミネセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 ITO膜
- 3 発光層
- 4 アルミニウム膜
- 5 直流電源

【図 1】



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 212:14

226:12)

(72) 発明者 竹内 安正

東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 丁 定国

東京都目黒区鷹番 3 丁目 23 番 10 号